

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①日本国特許庁

②特許出願公開

公開特許公報

昭52—139113

③Int. Cl. ³	識別記号	④日本分類	庁内整理番号	⑤公開 昭和52年(1977)11月19日
C 03 B 37/00		21 A 23	7417—41	
C 03 C 3/04		42 E 1	7445—47	発明の数 2
C 03 C 3/22		21 E 1	7106—41	審査請求 未請求
C 03 C 13/00				

(全 3 頁)

⑥SrO含有ガラスファイバー

⑦発明者 安藤英一

神奈川県高座郡綾瀬町寺尾1654—11

⑧特願 昭51—56019

⑨出願 昭51(1976)5月18日

⑩出願人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑪発明者 遠藤康彦

横浜市緑区東本郷町542の10

同 市村三郎

横浜市鶴見区生麦4—31—17

⑫代理人 弁理士 内田明

外1名

明 細 書

1. 発明の名称

SrO含有ガラスファイバー

2. 特許請求の範囲

1. 結晶化することにより主結晶がストロンチウム炭石 ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) となるSrO含有組成を有するガラスファイバー
2. ストロンチウム炭石結晶 ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を主結晶とする特許請求の範囲第1項記載のSrO含有結晶化ガラスファイバー
3. ストロンチウム炭石結晶が六方晶系又は三斜晶系結晶であつてこれらの結晶が重量多で70%以上である特許請求の範囲第2項記載のSrO含有結晶化ガラスファイバー
4. 组成的に、重量多で Al_2O_3 は20～40%、 SiO_2 は24～46%、SrOは20～40%の範囲にある特許請求の範囲第1項又は第2項記載のSrO含有ガラス又は結晶化ガラスファイバー

5. 結晶核形成成分として Cr_2O_3 を含有せしめてなる特許請求の範囲第1項又は第2項又は第4項いずれか記載のSrO含有ガラス又は結晶化ガラスファイバー

6. Cr_2O_3 を重量多で1.5～5.5%含有せしめてなる特許請求の範囲第5項記載のSrO含有ガラスファイバー

7. 组成的に重量多で Al_2O_3 を25～35%、 SiO_2 を28～42%、SrOを25～35%、 Cr_2O_3 を2.5～4.5%含み、残余の成分が15%以下であり、组成的には $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶が重量多で70%以上からなるストロンチウム炭石質の結晶化ガラスファイバー

8. $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶が85%以上で Al_2O_3 、 SiO_2 、SrO、 Cr_2O_3 以外の残余の成分が10%以下からなる特許請求の範囲第7項記載のSrO含有結晶化ガラスファイバー

3. 発明の詳細な説明

本発明は、断熱用ファイバー特に高温断熱用の結晶化ガラスファイバーに関するものである

る。

断材料としてのファイバーは近年省エネルギーとしてその需要が増大してきていることは広く知られているが、高温用として用いられより安価なファイバーが求められている。

高温耐熱用ファイバーとして、現在市販されているものには、ガラス質のものと結晶質のものとがあり、それぞれ代表されるものとして前者ではカオワール（Ｂ＆Ｗ社、イソライト社）、後者ではサフィル（ＩＯＩ社）がある。これらは、それなりに有効な用途をもち使用されているが、性能面や経済的な面のいずれかから一長一短である。

本発明は、これらの観点から種々研究された結果として見い出されたもので、結晶化することにより主結晶がストロンチウム炭石（ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）となる SrO 含有組成を有するガラスファイバーであり、さらにはストロンチウム炭石（ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）結晶を主結晶とする SrO 含有結晶化ガラスファイバーを要旨とす

(3)

炭石結晶を主結晶とする SrO 含有の結晶化ガラスファイバーを含むものである。

本発明としては、これらのガラスファイバーのなかでも特に実用上有効なのは結晶化したガラスファイバーであり（予め結晶化しておかなくても、使用時にしたものでもつても同じ）、この点からまた結晶化し易い組成及び又は成分の炭石組成は融結性が必要であり、さらには有効な結晶化ガラスファイバーを可能とすることからも同様である。特に有効な結晶化ガラスファイバーを可能とするには、結晶化に先立つて起きる軟化によりファイバーが収縮、変形するのを阻害するだけ防ぐことが必要であり、結晶化したファイバーが弾力性を維持するために結晶の大きさをファイバー径より 1 オーダー程度以上小さくすることが望ましい。

本発明では、これらの点でストロンチウム炭石組成のものに Cr_2O_3 を含有せしめてなるものが最も有効であることが見い出されている。

ストロンチウム炭石組成をガラスファイバー

(5)

るものである。

本発明は、前述した如く、市販の高温用ガラスファイバー以上の性能、特に耐熱性と弾力性を有し、可及的にコストの安いものを目的としたもので、種々研究の結晶ファイバー化の可能な点から結晶組成のものに着目しそのなかでも融点の高いものという観点から種々研究しストロンチウム炭石（ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ；融点約 1765℃）組成のものを見い出し、これがファイバー（繊維）化可能であることを見い出したものである。

本発明のガラスファイバーは、所定配合の高温用の原料を電気炉などで融解し吹きとばし法によりファイバー化して製造することができ市販のアルミナ・シリカ系のファイバーと同様に容易に得ることが可能である。

本発明によるファイバーは、結晶化することにより主結晶がストロンチウム炭石となる SrO 含有ガラスファイバーと、これを予め軟化使用に際して結晶化させて待たれるストロンチウム

(4)

としたものは結晶化に先立つて軟化、収縮して縮結するので、広い用途に効果的に使用しうるものとしては、この軟化・収縮を起さないものであることが必要であり、この点でストロンチウム炭石組成の有する耐熱性を何ら損なうこともない成分として Cr_2O_3 が最もであることが見い出されたものであり、 Cr_2O_3 はまたファイバーが弾力性を有するため必要と考えられる微細な結晶からなる結晶化ガラスファイバーをもたらすうえにも最適であることが分つた。

Cr_2O_3 を添加する場合、約 1000℃ で結晶化することにより結晶核形成熱処理条件にはほとんど関係なく比較的少量で結晶核形成成分として作用し、ストロンチウム炭石の微細な結晶（0.1～0.2 μm 程度）を可能とし、 Cr_2O_3 の添加量はガラス組成として重量多（本明細書では特別の表示ない限り以下も同じ）で 1.5～5.5 重量部の結晶とするのが適当である。これは Cr_2O_3 の添加量が少なすぎると軟化収縮が大きくなるし、一方ファイバー化し易いために少ない方が望

ましいためで、普通範囲としては25~45%である。

本発明のガラスファイバーは、このようにストロンチウム燐石組成のものであり、これを可能とするガラスの組成としては Al_2O_3 20~40%、 SiO_2 24~46%、 B_2O_3 20~40%、その他の成分が20%以下程度のも(Cr_2O_3 を必須とする場合、 Cr_2O_3 1.5~5.5%、その他15%以下)とするのがよく、さらに耐熱性の高いファイバーとするには主成分であるストロンチウム燐石が70%以上特に85%以上となるに望ましい組成としては、 Al_2O_3 25~31%、 SiO_2 29~36%、 B_2O_3 25~31%、 Cr_2O_3 2~5%、その他15%以下特に10%以下とするのがよい。

本発明ガラスファイバーは、熔融原料を吹流し法などにより繊維化することにより得られ、予め結晶化処理して結晶化ガラスファイバーとしておくか、又はガラスファイバーを使用時に先立つて結晶化して用いるものとしておいても

(7)

組成	ファイバー化性	結晶化時の収縮	結晶化後結晶
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 2 : 31 : 37	良好	有	六方晶系ストロンチウム燐石 ムライト少量、結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 1 : 7 : 46	良好	有	六方晶系ストロンチウム燐石 ムライト少量、結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 29 : 28 : 33 ZrO_2 10	良好	有	六方晶系ストロンチウム燐石 正方晶系 ZrO_2 結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 30 : 30 : 35 SiO_2 5	良好	有	六方晶系ストロンチウム燐石 結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 0 : 30 : 37 Cr_2O_3 3	良好	有	六方晶系ストロンチウム燐石 結晶粗大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 0 : 30 : 34 ZrO_2 5, Fe 1	良好	少ない	三斜晶系ストロンチウム燐石 結晶大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 1 : 32 : 35 Cr_2O_3 2	良好	少し有	六方晶系ストロンチウム燐石 結晶微細

(9)

特開昭52-139113(3)

よいのであり、例えば1000℃で結晶化した場合それは結晶系は六方晶又は三斜晶系となる。

本発明をさらに分り易くすべく次に実施例を示す。

実施例

所定のガラス原料を電気炉で熔融し、高速で吹き飛ばすことにより繊維化した。得られた繊維は長さ50~300mm程度、径1~20μ程度のワール状のものであった。

図4の組成(重量%)、それらの繊維化態ならびに約1000℃で結晶化処理した後の収縮性および結晶化後の結晶形態を要に示すと次の通りであった。

尚、参考までに同様の方法にて行つた次の組成のものについては繊維化しなかつた。

- 1. Al_2O_3 59, SiO_2 38, Cr_2O_3 3
- 2. Al_2O_3 51, ZrO_2 33, SiO_2 16

(8)

組成	性質	殆んどなし	殆んどなし	六方晶系ストロンチウム燐石 結晶微細
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 30 : 32 : 35 Cr_2O_3 3	良好	殆んどなし	殆んどなし	六方晶系ストロンチウム燐石 結晶微細
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 30 : 32 : 34 Cr_2O_3 3, Fe 1	良好	少し有	少し有	六方晶系及び三斜晶系ストロンチウム燐石 結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 31 : 31 : 33 Cr_2O_3 4	良好	なし	なし	六方晶系ストロンチウム燐石 結晶微細
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 29 : 31 : 35 Cr_2O_3 5	性質良好	なし	なし	同上
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 31 : 30 : 38 Cr_2O_3 4	良好	なし	なし	同上
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 14 : 54 : 32	少ない	なし	なし	六方晶系ストロンチウム燐石 及びムライト 結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 19 : 47 : 36	性質良好	有	有	六方晶系ストロンチウム燐石 及びムライト 結晶やや大
$CrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 29 : 28 : 33 Cr_2O_3 3.6, ZrO_2 10	良好	殆んどなし	殆んどなし	六方晶系ストロンチウム燐石 正方晶系ルコニア 結晶微細

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
PATENT GAZETTE

(11) Open Patent No.
52-131113
(43) Published: 19.11.1977

(51) Int. Cl.²: C 03 B 37/00, C 03 C 3/04, C 03 C 3/22, C 03 C 13/00
Identification Nos. 21 A 23, 42 E 1, 21 E 1
Patent Office File Nos.: 7417-41, 7445-47, 7106-41
Number of inventions: 2
Examination requests: Not yet received
(Three pages of Japanese text)

(54) Title of invention: SrO-containing glass fibres
(21) Application Number: 51-56019
(22) Filed: 18 May 1976
(72) Inventors
K. Endo
S. Ichimura
E. Ando
(71) Applicant: Asahi Glass Co. Ltd.
2-1-2 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo
Examiner: A. Uchida (and one other)

Specification

1. Title of Invention

SrO-containing glass fibres

2. Claims

- 1 Glass fibres having an SrO-containing composition whose principal crystals comprise strontium feldspar ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) as a result of crystallisation.
- 2 SrO-containing crystallized glass fibres described in Claim 1. whose principal crystals are strontium feldspar crystals ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- 3 SrO-containing crystallised glass fibres described in Claim 2. wherein the strontium feldspar crystals are of the hexagonal or triclinic systems, these crystals accounting for 70 % or more by weight.
- 4 SrO-containing glass or crystallised glass fibres described in Claims 1 or 2, whose compositions as % by weight are in the range Al_2O_3 20-40 %, SiO_2 24-46 %, SrO 20-40 %.
- 5 SrO-containing glass or crystallised glass fibres described in any of Claims 1, 2 or 4 in which Cr_2O_3 is incorporated as a crystalline nucleus-forming component.
- 6 SrO-containing glass fibres described in Claim 5 incorporating 1.5-5.5 % by weight Cr_2O_3 is incorporated.

7. Crystallised glass fibres of a strontium feldspar nature whose composition contains as % by weight Al_2O_3 25-35 %, SiO_2 28-42 %, SrO 25-35 % and Cr_2O_3 2.5-4.5 %, residual components are not more than 15 % and in the composition of which, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ crystals account for 70 % or more by weight.
8. SrO -containing crystallised glass fibres described in Claim 7 wherein $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ account for 85 % or more, and residual components other than Al_2O_3 , SrO and Cr_2O_3 for not more than 10 %.

3. Detailed explanation of invention

This invention concerns crystallised glass fibres for insulating fibres and in particular for high temperature insulating purposes.

The demand for fibre insulating materials to save energy is widely known to have been growing in recent years and cheaper fibres capable of being used in high temperature situations are being sought.

Glass-based and crystal-based materials are currently available commercially as fibres for high temperature insulating purposes, a typical example of the former being kaowool (B & W Co. Isolite Co.) and of the latter, Safill (ICI Co.). These all have their own particular applications in which they are effective but also have advantages and disadvantages in terms either of performance or economy.

This invention emerged as a result of research from these aspects and in essence concerns glass fibres with SrO -containing compositions whose principal crystals as a result of crystallisation are strontium feldspar ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), and also SrO -containing crystallised glass fibres in which strontium feldspar ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) crystals are the principal crystals.

As outlined above, this invention seeks to produce materials with performance exceeding that of commercially available glass fibres for high temperature purposes, and in particular with heat resistance and flexibility at much lower cost. Noting from various studies that silicate materials can be made into fibres, we studied those with high melting points from amongst them and discovered that strontium feldspar ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; m.p. 1765 °C approx.) compositions. We also found that these can be made into fibres.

Glass fibres in accordance with this invention are easily obtained like commercial alumina-silica fibres and can be produced by fusing high melting point starting materials with the requisite composition in an electric furnace etc. and blowing to make the fibres.

Fibres in accordance with this invention are glass fibres containing SrO in which the principal crystals due to crystallisation are strontium feldspar and include crystallised glass fibres containing SrO whose principal crystals are strontium feldspar crystals obtained by crystallisation before or at the time of use.

Crystallised glass fibres in this invention are particularly practical from amongst these glass fibres (equally whether crystallised beforehand or at the time of use) and in this regard the selection of a composition and/or components or heat treatment permitting ready crystallisation is important. The same is true in terms of making possible effective crystallised glass fibres. In particular, to make effective crystallised glass fibres, it is important to avoid as much as possible any shrinkage or sintering of the fibres due to softening occurring prior to crystallisation and it is desirable to ensure that the size of the crystals is about one order or more less than the fibre diameter in order to maintain the flexibility of the crystallised fibres.

It was discovered in this invention that incorporating Cr_2O_3 into materials with strontium feldspar compositions is the most effective in these respects.

As strontium feldspar compositions made into glass fibres, soften, shrink and become sintered prior to crystallisation, it is important to ensure that such softening and shrinkage not to occur if they are to be used effectively over a wide range of applications. Cr_2O_3 was found to be the best component to ensure that the heat resistance of strontium feldspar compositions is not lost in this regard and it was also found that Cr_2O_3 is ideal for achieving crystallised glass fibres composed of the very fine crystals thought necessary to preserve the flexibility of the fibre.

If Cr_2O_3 is added, comparatively small amounts act as a crystalline nucleus-forming component upon crystallising at about 1000°C almost irrespective of the heat treatment conditions for crystalline nucleus formation, permitting the development of very fine crystals of strontium feldspar (about $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$). A range of $1.5\text{--}5.5\%$ by weight (by weight is meant throughout this specification unless otherwise indicated) of the glass composition is appropriate for the amount of Cr_2O_3 to be added. If too little Cr_2O_3 is added, softening and contraction will increase but as smaller amounts are to be preferred in order to ensure the ready crystallisation of the fibres, the ideal range is $2.5\text{--}4.5\%$.

Glass fibres in this invention thus have a strontium feldspar composition and the compositions which make them possible should have Al_2O_3 $20\text{--}40\%$, SiO_2 $24\text{--}46\%$, SrO $20\text{--}40\%$ and other components not more than about 20% (if Cr_2O_3 is needed, $1.5\text{--}5.5\%$ Cr_2O_3 , others not more than 15%) and for fibres with high levels of insulating performance, preferred compositions giving strontium feldspar of 70% or more and in particular 85% or more should comprise Al_2O_3 $25\text{--}31\%$, SiO_2 $29\text{--}36\%$, SrO $25\text{--}31\%$ Cr_2O_3 $2\text{--}5\%$ and others not more than 15% .

Glass fibres in this invention are made from melted started materials by blowing methods etc. and the material can undergo crystallisation beforehand to make crystallised glass fibres. Alternatively the glass fibres can be crystallised prior to use. Hexagonal or triclinic crystals are formed if crystallisation is undertaken, for example, at 1000°C .

Embodiments are given below to make the invention still easier to understand.

Embodiments

Glass starting materials were melted in an electric furnace and made into fibres by being blown out at high speed. The resulting woolly fibres were about 50-300 mm long and about 1-20 m in diameter.

The following table gives the various compositions (% by weight), their fibre forming performance, shrinkage when crystallised at about 1000 °C and the form of crystals obtained after crystallisation.

The following compositions treated by the same method for reference did not form fibres.

1. Al_2O_3 59, SiO_2 38, Cr_2O_3 3
2. Al_2O_3 51, SiO_2 33, Cr_2O_3 16

Composition	Fibre forming performance	Shrinkage during crystallisation	Crystals after crystallisation
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 32:31:37	Good	Yes	Small amount hexagonal strontium feldspar, crystals rather large
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 26:27:46	Good	Yes	Small amount hexagonal strontium feldspar, crystals rather large
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 29:28:33 ZrO_2 10	Good	Yes	Hexagonal strontium feldspar Tetragonal ZrO_2 Crystals rather large
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 30:30:35 TiO_2 5	Good	Yes	Hexagonal strontium feldspar Crystals rather large
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 30:30:37 P_2O_5 3	Good	Yes	Hexagonal strontium feldspar Coarse crystals
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 30:30:34 ZrO_2 5, F 1	Good	A little	Triclinic strontium feldspar Large crystals
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 31:32:35 Cr_2O_3 2	Good	Slight	Hexagonal strontium feldspar Fine crystals
$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 30:32:35 Cr_2O_3 3	Good	Hardly any	Hexagonal strontium feldspar Fine crystals

SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 30:32:34 Cr ₂ O ₃ 3, F 1	Good	Slight	Hexagonal and triclinic strontium feldspar Crystals rather large
SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 31:31:33 Cr ₂ O ₃ 4	Good	None	Hexagonal strontium feldspar Fine crystals
SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 29:31:35 Cr ₂ O ₃ 5	Quite good	None	(As above)
SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 31:30:38 Cr ₂ O ₃ 4	Good	None	(As above)
SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 14:54:32	Little	None	Hexagonal strontium feldspar and mullite Crystals rather large
SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 19:47:36	Quite good	Yes	Hexagonal strontium feldspar and mullite Crystals rather large
SrO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ 29:28:33 Cr ₂ O ₃ 3.6, ZrO ₂ 10	Good	Hardly any	Hexagonal strontium feldspar Tetragonal zirconia Fine crystals